

明 細 書

エッチング液、エッチング方法およびプリント配線板

5 技術分野

本発明は、銅を材料とした電気回路配線のエッチング工程で用いるエッチング液に関し、エッチング抑制効果のある被膜を形成可能な成分を含有する添加剤を加えることで、銅のような金属材料の加工においても、異方性エッチング（高エッチファクター）を可能にするようなエッチング液と、そのエッチング液を用いたエッチング方法、およびそのエッチング方法によって形成した配線パターンを有するプリント配線板に関する。

背景技術

昨今の電子機器分野における発展は目覚しく、プリント配線板の業界においては高密度配線板を安価に供給することが強く要求されている。しかしながら、従来のサブトラクト法（テンティング法）では、エッチングによる回路パターン形成は等方的であり、エッチングに方向性を持たせることが難しいので、高密度配線を安価に実現することが難しいという問題があった。

そこで、まず、従来のサブトラクト法による回路パターン形成について、図1（A）～（E）を参照して説明する。

20 （1）樹脂基板10上に接着された銅箔12の上に所定パターンのエッチングレジスト14を形成する（図1（A））。

（2）銅箔12を溶解するエッチング液を用いて、エッチングレジスト14に被覆されていない銅箔12の部分を溶解除去して回路パターン16を形成する（図1（B）～（D））

25 （3）回路パターン16の上に残っているエッチングレジスト14を除去することで、回路パターン16を完成する（図1（E））

このような等方性エッチングにより、銅（Cu）などの配線材料から形成される回路パターンは、エッチングレジスト14に被覆された銅箔12の一部が、水平方向に余分にエッチングされる。このように水平方向に余分にエッチングされるこ

BEST AVAILABLE COPY

とをサイドエッチングと呼ぶ。高密度配線を設計する際には、サイドエッチングを考慮に入れて配線間隔を決定することが必要となることから、高密度化が困難となる。そのため、高密度配線の加工には回路パターン形成に方向性が期待できるアディティブ法が注目を浴びているが、工程が複雑化するなどの問題を抱え、

5 最終製品としてのプリント配線板が高価となる。そこで、サブトラクト法による安価な高密度配線の加工技術の提案が望まれていた。

例えば、特開平6-57453号公報には、塩化第二銅、塩酸、2-アミノベンゾチアゾール系化合物、ポリエチレングリコールを含んだ銅または銅合金のエッチング用組成物や、その組成物にさらにポリアミン化合物およびその塩酸塩、硫酸塩

10 およびリン酸塩を含んでなるエッチング用組成物が記載されている。

また、特開2003-306784号公報には、塩化第二鉄エッチング液によるサイドエッチングを抑制するための添加剤が開示されている。この添加剤は、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類またはこのグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた

15 化合物、アルキルサルコシンまたはそのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物からなる群より選択される1種または2種以上を含んでなり、さらに、チアゾール類またはトリアゾール類のうち少なくとも1種を含んでなることが記載されている。また、これらのサイドエッチング抑制添加剤に、公知の非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、アルキルグリコール、グリコールエーテルなどが分

20 散剤として含んでもよい旨の記載もある。

しかしながら、上記文献には、塩化第二銅または塩化第二鉄エッチング液を用いたエッチング加工におけるサイドエッチングを抑制する添加剤が開示されているものの、最も効果的な添加剤を選定しても、従来のエッチング法に比べ約30%程度の抑制効果しか得られず、高密度配線の製造において、十分な抑制効果を得る

25 ことができないという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、従来技術が抱える上述した問題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、サイドエッチングを効果的に低減させ、微細な回路パターンを形成することを可能にするサイドエッチング抑制添加剤を含有した

エッチング液と、そのエッチング液を用いたエッチング方法およびそのエッチング方法により形成した回路パターンを有するプリント配線板を提供することにある。

5 本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、塩化第二銅を主成分とする溶液からなるエッチング液中に、高濃度の有機系化合物を添加することによって、エッチングによる回路パターン形成中に、エッチングレジストの端縁部から下方に位置する銅箔の一部に選択的にエッチング抑制被膜を形成させ、エッチングレジストの端縁部から水平方向への銅箔のエッチング（サイドエッチング）を効果的に抑制できることを知得し、以下に示す内容を要旨構成とする発明に想到した。

すなわち、本発明は、

（１） 塩化第二銅を主成分とする溶液（以下、「塩化第二銅溶液」という）に、トリアゾール系化合物を添加したことを特徴とするエッチング液である。

また、本発明は、

15 （２） 所定パターンのエッチングレジストで被覆された銅層をエッチング液を用いてエッチングする方法において、

塩化第二銅溶液中にトリアゾール系化合物を添加してなるエッチング液を、前記エッチングレジスト間に露出する銅層部分に供給して、前記エッチングレジストに被覆されていない銅層部分をエッチングすると同時に、前記エッチングレジストの端縁部の下方に位置する銅層部分に選択的にエッチング抑制被膜を形成することを特徴とするエッチング方法であり、

20 （３） 所定パターンのエッチングレジストで被覆された銅膜をエッチング液を用いてエッチングする方法において、

塩化第二銅溶液中にトリアゾール系化合物を添加すると共に、両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の少なく一方を添加させてなるエッチング液を、前記エッチングレジスト間に露出する銅層部分に供給して、前記エッチングレジストに被覆されない銅層部分をエッチングすると同時に、前記エッチングレジストの端縁部の下方に位置する銅層部分に選択的にエッチング抑制被膜を形成することを特徴とするエッチング方法である。

本発明によれば、従来技術のような塩化第二銅を主たる成分とする溶液からなる塩化第二銅エッチング液中に、エッチング抑制効果に優れる被膜を効果的に形成可能なトリアゾール系化合物を高濃度で含有させ、このようなエッチング液を用いたエッチング処理工程において、エッチングレジストに被覆されていない銅層あるいは銅箔（以下、単に銅層という）をその厚み方向にエッチングすると同時に、エッチングレジストの端縁部のほぼ垂直下方に位置する銅層の一部に、選択的にエッチング抑制被膜を反応析出させることによって、サイドエッチングを抑制する効果を大幅に向上させることができる。

その結果、高価なアディティブ法を用いなくとも、微細な線幅の回路パターンをほぼ設計通りにエッチング形成することができるので、微細な線幅で高密度な回路パターンを形成することができ、プリント配線板の配線密度を高めることが可能になる。

本発明は、従来技術のような塩化第二銅エッチング溶液に、可溶化が難しいとされる難水溶性材料のトリアゾール系化合物を、1000ppm を超える高濃度で可溶化させてなるエッチング液である。このようなエッチング液を用いたエッチング処理工程において、エッチング液中の高濃度のトリアゾール系化合物が銅と反応して錯体を形成する結果、エッチングレジストに被覆されていない銅層表面の液圧は比較的大きいので、エッチング抑制被膜が反応析出され難く、エッチングレジストの端縁部の下方に位置する銅層にエッチング抑制被膜が効果的に析出されるものと推察される。

本発明によるエッチング液を用いたエッチング処理によるサイドエッチング抑制効果は、特開2003-306784に開示されたエッチング液を用いた場合のサイドエッチング抑制効果（30%程度）に比して、2～3倍のサイドエッチング抑制効果（80%～90%程度）がある。

本発明において、前記トリアゾール系化合物を高濃度に可溶化させる方法としては、界面活性剤を用いる方法と、界面活性剤を用いなくて、強アルカリまたは強酸を用いる方法があり、いずれの方法でも同程度の効果を得ることができる。

前記界面活性剤を用いる方法としては、水に両性界面活性剤およびまたは非イオン性界面活性剤を添加し、攪拌した後、さらにトリアゾール系化合物を添加し、

完全に溶解するまで攪拌し、これを添加剤とする方法がある。

- また前記界面活性剤を用いない方法としては、強アルカリ水溶液（例えば、pH13のKOH水溶液）にトリアゾール系化合物を添加し、完全に溶解するまで攪拌し、これを添加剤とする方法がある。トリアゾール系化合物を強アルカリ水溶液中で可溶化する際には、弱酸性の性質を有するトリアゾール系化合物を溶かすことにより水溶液の中和をはかり、できるだけ中性側に近づけるよう配合することが好ましい。

- 本発明にかかるエッチング液は、前記方法にて生成したトリアゾール系化合物を主として含有する添加剤を、塩化第二銅溶液中に添加することによって得られるが、トリアゾール系化合物およびまたは界面活性剤のエッチング液中の濃度が、所定の範囲内にある場合に、トリアゾール系化合物が結晶化することなく、液中に均一に分散し、可溶化される。

- 前記トリアゾール系化合物のエッチング液中の濃度は、1000ppmを超え、かつ3000ppm以下であることが好ましく、1200ppm～2500ppmの範囲であることがより好ましい。

その理由は、濃度が1000ppm以下では、抑制被膜が十分に生成されない為にサイドエッチングが過剰に進行するからである。一方、濃度が3000ppmを超えると、抑制被膜が過剰に生成されることとなり、サイドエッチングのみでなく、深さ方向へのエッチングまで過度に抑制してしまうからである。

- なお、濃度が3000ppmを超えても、エッチングのスプレー圧力を高圧側で使用するれば、深さ方向への進行が開始され得るものの、現実的なスプレー圧力（0.1～0.6MPa）より高い状態で使用しなければならず、現実的ではない。

- また、本発明にかかるエッチング液に添加することがある界面活性剤成分のエッチング液中の濃度は、2000ppm～11000ppmの範囲であることが好ましく、4000ppm～9700ppmの範囲であることがより好ましい。

その理由は、濃度が2000ppm未満では、銅表面のトリアゾール類の急激な反応を軽減するには不十分であり、銅パターン層の側壁への均一なエッチング抑制被膜形成が難しいからである。一方、濃度が11000ppm以上では、急激な被膜形成の抑制に対して必要十分、あるいはそれ以上の量であり、性能上大きく変化しないものの、

スプレーなどにより過剰な泡を発生させることになり、使用が困難となるからである。

5 このような本発明にかかるエッチング液を用いて銅層をエッチングする際には、液温などの影響を受け易く、液温が50℃程度以下であることが好ましい。その理由は、液温が50℃程度を越えると、エッチング抑制被膜は生成されるが、塩化銅のエッチング性（活性）が優り、エッチング抑制被膜を安定に銅面に付着することが困難となるからである。

前記液温のより好ましい温度範囲は、20℃～30℃程度であり、このような温度範囲では最も効果的なエッチングを行なうことができる。

10 本発明にかかるエッチング液に接触することにより、レジストに被覆されていない銅層上に形成される前記エッチング抑制被膜は、液流などの外的圧力を加えることで剥離し、また塩酸により溶解されるので、部分的な被膜除去を可能とする。そのため、エッチング装置はスプレー方式のように液流または空圧などの外的圧力を変更させることができる方式のものが好ましい。また、エッチング抑制被膜の
15 銅パターン側壁部に対する残存条件は明らかではないが、エッチング条件（液温、圧力、揺動また振動条件など）が変更可能な設備が有効である。

なお、本発明にかかるエッチング液に前記所定量の界面活性剤を添加することによって、レジストに被覆されていない銅層上に形成されるエッチング抑制被膜を剥離させるに十分な液流などの外的圧力を低下させることができる。即ち、界面活性剤を添加したエッチング液によるエッチング処理では、0.1～0.3 MPa
20 程度のスプレー圧でエッチング抑制被膜を十分に剥離させることができるが、界面活性剤を添加しないエッチング液を用いたエッチング処理では、例えば、0.3～0.6 MPa程度のより高いスプレー圧としたほうが効果的である。

本発明において、前記添加剤のトリアゾール系化合物としては、ベンゾトリアゾール（BTA）、BTA-COOH、トリルトリアゾール（TTA）から選ばれる
25 1種類あるいは2種類以上の化合物を用いることができる。

本発明においては、前記トリアゾール系化合物に加えて、両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤のうち少なくとも一方を塩化第二銅溶液に含有させることができる。

前記両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型アルキルベタイン（アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルアルポキシメチルベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン、アルキルジメチルアンモニニアセタート）、脂肪酸アミドプロピルベタイン（脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン、アルカノイルアミノプロピルジメチルアンモニニアセタート、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン）から選ばれる少なくとも1種類の化合物を用いることができる。

10 前記非イオン性界面活性剤としては、アルコールエトキシレート[AE]（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルポリオキシエチレンエーテル）、ポリオキシエチレン（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン）、ポリオキシプロピレングリコール（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンブロックポリマー）、脂肪酸ポリエチレングリコール（アシルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸ポリオキシエチレングリコールエステル、PEG脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルカノエート[アルカノアート]、アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン）、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン（アシルポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビタン「モノ～トリ」、アルカノエート[アルカノアート]、ポリオキシシエチレンヘキシタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコールエーテル、POEソルビタン[モノ～トリ]脂肪酸エステル[ポリソルベート]）から選ばれる1種類あるいは2種類以上の化合物を用いることができる。

25 さらに、本発明は、

（4） 樹脂絶縁層上に、前記（2）または（3）に記載のエッチング方法によって形成された回路パターンを有するプリント配線板であって、

前記回路パターンの側壁部には、不均一な凹凸が形成され、そのような凹凸を形成させることによって、回路パターンとそれを被覆する樹脂絶縁層との密着性を

向上させることができる。即ち、このような不均一な凹凸を回路パターン側壁部に形成した配線パターンを有するプリント配線板を、樹脂フィルムや、プリプレグ等の樹脂絶縁層（接着材層）を介在させて積層することによって、導体層と絶縁層との間の密着性に優れた多層プリント配線板が得られる。

- 5 前記不均一な凹凸は、エッチング液に添加されるトリアゾール系化合物の濃度や、界面活性剤の濃度、もしくはエッチング液のスプレー圧に依存した形状およびサイズを有し、回路パターンの表面から基板表面に向って不規則に延在する多数の凸部（より大きな凸部）と、それらの凸部と凸部との間に存在する凹部とからなる一次窪みと、それらの一次窪みを構成する凹凸間に存在するより小さな凹部からなる二次窪みとからなる。

- 10 前記より大きな凸部間の距離、即ち、一次窪みのピッチは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であり、より大きな凸部から凹部までの距離、即ち、一次窪みの深さは、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。さらに、前記より小さな凹凸の凸部から凹部までの距離、即ち、二次窪みの深さは、一次窪みの深さの $1/10 \sim 1/2$ 程度であることが望ましい。

図面の簡単な説明

図1（A）～（E）は、従来技術にかかるエッチング方法を説明するための概略図である。

- 20 図2（A）～（D）は、本発明にかかるエッチング液を用いて銅層をエッチングする方法を説明する概念図である。

図3（A）は従来技術にかかるエッチングの反応プロセスを説明するための概略図であり、図3（B）は、本発明にかかるエッチングの反応プロセスを説明するための概略図である。

- 25 図4（A）～（D）は、本発明にかかるエッチング液を構成するトリアゾール系化合物を示す構造式である。

図5（A1）～（A3）は、本発明にかかるエッチング液を用いたエッチングの進行状況を示す概略図であり、図5（B1）～（B3）は、従来技術にかかるエッチング液を用いたエッチングの進行状況を示す概略図である。

図6は、従来の塩化第二銅エッチング液を用いて形成した配線パターン(パッド)の外形を示す SEM 写真であり、配線パターンの側壁が拡大されて示されている。

図7は、本発明にかかるエッチング液を用いて形成した配線パターン(パッド)の外形を示す SEM 写真であり、配線パターンの側壁の凹凸が拡大されて示されている。

図8は、エッチングファクタを説明するための概略図である。

図9は、従来の塩化第二銅溶液を主とするエッチング液を用いて形成した配線パターン(パッド)の側壁の表面粗さを示す図であり、上段はエッチング処理を施したもの、中段はエッチング処理の後、さらに側壁表面に CZ 粗化処理を施したもの、下段は、エッチング処理の後、さらに黒化処理を施したものの凹凸の程度を示している。

図10は、本発明にかかるエッチング液を用いて形成した配線パターン(パッド)の側壁の表面粗さを示す図であり、上段はエッチング処理を施したもの、中段はエッチング処理の後、さらに側壁表面に CZ 粗化処理を施したもの、下段は、エッチング処理の後、さらに黒化処理を施したものの凹凸の程度を示している。

図11は、本発明における実施例127に従って製造された多層コア基板の概略的な断面図である。

図12(A)～(B)は、本発明にかかるエッチング液を用いて、図11に示す多層コア基板の同一導体層内に、電源用導体回路およびグランド用導体回路を形成する方法を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明にかかるエッチング液は、従来から用いられている塩化第二銅を主成分とするエッチング溶液に、エッチング抑制効果のある被膜を形成可能な高濃度のトリアゾール系化合物を添加させたことを特徴とするものである。

前記エッチング液に含有されるトリアゾール系化合物の濃度は、1000ppm を超え、かつ 3000ppm 以下であることが好ましく、1200ppm～2500ppm の範囲であることがより好ましい。その理由は、トリアゾール系化合物の濃度が 3000ppm を越える

と、抑制被膜の生成が過剰となり、サイドエッチングのみでなく、深さ方向へのエッチングまで過度に抑制されるので、エッチングそのものが停止してしまうからである。なお、エッチングのスプレー圧力を高圧側で使用すれば、深さ方向への進行が開始され得るものの、現実的なスプレー圧力 (0.1~0.6MPa) より高い状態で
5 の使用が想定され、現実的ではない。一方、濃度が 1000ppm 以下では、抑制被膜が十分に生成されないので、サイドエッチングが過度に進行してしまう。

前記トリアゾール系化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール (1,2,3,4-benzotriazole, BTA)、BTA-COOH、トリルトリアゾール (TTA) から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物が用いられる。

- 10 前記ベンゾトリアゾール (BTA) は、図 4 (A) に示すように 1 位置に水素を結合したヘテロサイクリックベンゼン化合物の構造を有し、その BTA の誘導体としては、例えば、図 4 (B) に示す構造を有するもの、または図 4 (C) に示す構造を有する TTA を用いることができる。更に、図 4 (D) に示す構成の BTA・カルボン酸 (BTA-COOH)、BTA-COOH のエステル (CH_3^- , C_4H_9^- エステル) を用いる
15 こともできる。

このようなエッチング液中のトリアゾール系化合物は、第一銅イオンと反応してポリマー状のエッチング抑制被膜 (CuCl-BTA 系錯体または Cu-BTA 系錯体) を形成する。このような界面活性剤を含有するエッチング液によるエッチング抑制被膜の生成メカニズムは、以下のように推察される。

- 20 エッチング液中では、 Cu-BTA または CuCl-BTA は、界面活性剤の作用により結晶物として安定した状態で分散している。このエッチング液がエッチングレジストで被覆されない銅箔の露出表面に噴射されると、銅表面からほぼ垂直下方へのエッチングが開始されると同時に、エッチングレジスト直下に向う水平方向へのエッチングも開始される。この工程では、 Cu-BTA または CuCl-BTA は、エッチング液中
25 の界面活性剤の作用によって銅表面への吸着反応が阻害されるため、噴射液流によって、エッチングレジストで被覆されない銅層部分からエッチングレジスト直下に向う方向に流される。この液流中の Cu-BTA または CuCl-BTA は、エッチングレジスト直下の淀み部で停滞することとなり、それによって反応時間が得られるので、 Cu-BTA または CuCl-BTA の銅表面への吸着反応が起こり、これが核となって、

吸着・成長を繰り返して、Cu-BTA 系錯体または CuCl-BTA 系錯体からなるエッチング抑制被膜が、エッチングレジスト直下から下方に向う方向（側面）に選択的に形成されるものと推察される。

- 5 一方、エッチングレジストに被覆されていない銅層表面は、液圧が比較的に大きいので Cu-BTA または CuCl-BTA は、十分な反応時間が得られないのでエッチング抑制被膜が形成され難く、仮に形成されたとしても、液圧によって剥離、除去されるものと推察される。

本発明では、界面活性剤として、以下に示すような非イオン性界面活性剤およびまたは両性界面活性剤を用いることができる。

10 (1) 非イオン性（ノニオン）界面活性剤

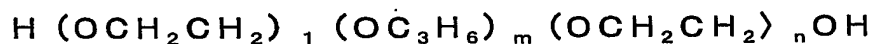
(a) エーテル型

(1) アルコールエトキシレート [AE]



- ・ポリオキシエチレンアルキルエーテル
- 15 ・アルキルポリオキシエチレンエーテル
- ・ポリオキシエチレン

(2) ポリオキシプロピレングリコール



- ・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン
- 20 ・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル
- ・ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールエーテル
- ・ポリオキシアルキレンブロックポリマー

(b) エステルエーテル型

(1) 脂肪酸ポリエチレングリコール



- ・アシルポリエチレングリコール
- ・ポリエチレングリコール脂肪酸エステル
- ・脂肪酸ポリオキシエチレングリコールエステル
- ・PEG脂肪酸エステル

- ・ポリオキシエチレンアルカノエート（アルカノアート）

- ・アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン

(2) 脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン

- ・アシルポリオキシエチレンソルビタン

5 ・ポリオキシエチレンソルビタン（モノ～トリ）

- ・アルカノエート（アルカノアート）

- ・ポリオキシシエチレンヘキシタン脂肪酸エステル

- ・ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコールエーテル

- ・POEソルビタン（モノ～トリ）脂肪酸エステル [ポリソルベート]

10 (2) 両性界面活性剤

 (a) カルボキシベタイン型

 (1) アルキルベタイン

- ・アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン

- ・アルキルジメチル酢酸ベタイン

15 ・アルキルジメチルアルポキシメチルベタイン

- ・アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン

- ・アルキルジメチルアンモニオアセタート

 (2) 脂肪酸アミドプロピルベタイン

- ・脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン

20 ・アルキルアミドプロピルベタイン

- ・アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン

- ・アルカノイルアミノプロピルジメチルアンモニオアセタート

- ・ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン

- ・ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン

25 前記エッチング液に含有されることのある界面活性剤の濃度は、2000ppm～11000ppm の範囲であることが好ましく、4000ppm～9700ppm の範囲であることがより好ましい。その理由は、界面活性剤の濃度が、2000ppm 未満では、銅表面のトリアゾール類の急激な反応を軽減するには不十分であり、銅パターン側壁への均一なエッチング抑制被膜を生成させることが難しいからである。一方、濃度が

11000ppm を超えると、エッチング抑制被膜の急激な生成を抑制するのに必要十分か、あるいはそれ以上の量であることから、性能上大きく変化しないものの、エッチング液の噴射などによって不要な泡を過剰に発生させることになるからである。

- 5 次に、図2 (A) ~ (D) を参照して、本発明にかかるエッチング液を用いたエッチング処理によって、樹脂基板上に銅回路パターンを形成する方法の一例について説明する。

図2 (A) に示すように、樹脂基板10上に貼付された銅箔12の上に、所定パターンのエッチングレジスト14が形成されており、このエッチングレジスト14で被覆されていない銅箔部分をエッチング液を用いて溶解、除去する。

10 本発明にかかるエッチング液は、公知のスプレー式エッチング装置を用いて、銅箔12の表面に対してシャワー状に、あるいは銅箔12の表面に対してほぼ垂直方向に噴射させられ、そのエッチング液は、エッチングレジスト14に被覆されていない銅箔の露出部に供給され、その露出部がエッチングされる(図2 (B))。

15 本発明において用いられる、エッチング装置としては、プリント配線板用基板をエッチング処理ゾーン内に搬送するコンベアと、プリント配線板用基板の上下から複数のスプレー噴霧圧力を調整できるスプレーノズルからエッチング液をスプレー噴霧するスプレーノズルを備えた水平搬送エッチング装置が好適である。

このような装置を用いたエッチングの条件は、エッチング液の液温が50℃程度以下、好ましくは、20℃~30℃程度、ノズルとワークとの間隔が10~200mm、スプレー噴霧圧力が0.1MPa~0.6MPa、エッチング時間は銅厚みに依存した時間とする。

25 本発明の好ましい実施の形態で用いられるエッチング装置では、スリットノズル(直進型スプレーノズル)が使用され、被エッチング面を下に向け、エッチング装置の下部に設けたノズルだけを用いてエッチングを行なう。

このようなエッチング処理によって、銅箔12の表面がほぼ垂直方向にエッチングされると同時に、エッチング被膜構成成分である塩化第一銅イオンが、エッチングレジスト14の端縁部の下方に位置するエッチングされた銅層の側面近辺で増加し、これらの塩化第一銅イオンとトリアゾール系化合物とが反応して錯体

(Cu-BTA 系錯体または CuCl-BTA 系錯体) を形成するので、エッチングレジスト 14 の端縁部の下方に位置する銅層の側面にエッチング抑制被膜 20 が効果的に形成される。

5 なお、エッチングされた銅層の底部には、エッチング液中の添加剤成分と銅が反応するのに十分な時間だけエッチング液が滞留しないので、エッチング抑制被膜 20 が形成されるチャンスは極めて少なく、仮に形成されたとしても、外的圧力（スプレー圧）およびまたは液流動によって、もしくはエッチング抑制被膜（錯体）を溶解、分離するような塩酸等の供給によって、形成されたエッチング抑制被膜 20 が効果的に剥離または溶解、除去され得る。

10 一方、エッチングされた銅層の側壁においては、上述したように、外的圧力の影響および液周り性の影響によって、エッチング抑制被膜 20 の剥離および溶解が抑制されるので、エッチング抑制被膜 20 が効果的に形成され、そこに残存するものと推察される。その結果、銅層の底面が効率的にエッチングされると共に、銅層の側壁のエッチングが抑制されるので、図 2（D）に示すような方向性を持ったエ
15 ッチングが可能となる。即ち、サイドエッチングの発生を抑制して、エッチングレジスト 14 の端縁部からほぼ垂直な方向へのエッチングを行うことができる。

前記エッチングされた銅層の底面から剥離および溶解、除去されたエッチング抑制被膜 20 は、塩酸により第一塩化銅から分離され、元の状態に戻る。

20 本発明にかかるエッチング液には、界面活性剤を添加することができるが、エッチング上好ましくない発泡作用を有している場合もあるので、泡消剤を含有させることが望ましい。

次いで、本発明のエッチング液を用いたエッチングの反応プロセスについて、図 3（B）を参照して説明する（図 3（B）において、B は BTA 系化合物を示し、K は界面活性剤を示している）。

25 （1） CuCl_2 が銅箔を形成する Cu と反応し、 2CuCl として銅箔表面に停滞する。

この際、エッチング液中の添加剤 K（B）が Cu を吸着する。

（2） 2CuCl_2 が 2HCl （エッチング液中に含まれる）と反応して、錯体としてエッチング液中に放出される。

この際に、添加剤K (B) が Cu^+ と反応して、エッチング抑制被膜 ($\text{Cu}^+ + \text{K}(\text{B})$) が生成される。

(3) 2CuCl_2^- が液補給された過酸化水素により 2CuCl_2 へ再生される。

この際、エッチング抑制被膜 ($\text{Cu}^+ + \text{K}(\text{B})$) は HCl と反応して、 CuCl_2^- と添加剤K (B) とができ、この添加剤K (B) は(1)のプロセスに戻る。

これらの(1)～(3)のプロセスを繰り返すことによって、水平方向へのエッチングを効果的に抑制して、エッチングレジストの端縁部の直下に沿った垂直方向へのエッチングを行うことができる。

一方、図3 (A) には、従来の塩化第二銅溶液を用いたエッチングによる反応プロセスが示されている。この反応プロセスは、図3 (A) 中に示すように、

(1) CuCl_2 が銅箔を形成する Cu と反応し、 2CuCl として表面に停滞する。

(2) 2CuCl_2 が 2HCl と反応して、錯体としてエッチング液中に放出される。

(3) 2CuCl_2^- が過酸化水素 (H_2O_2) により 2CuCl_2 へ再生される。

これらの(1)～(3)のプロセスの繰り返しによって、垂直方向へのエッチングが進行するが、本発明のようなエッチング抑制被膜を形成するような添加剤を含まないので、水平方向へのエッチングも進行することになる。

以上説明したような本発明にかかるエッチング液を用いたエッチング方法による効果について、従来の塩化第二銅エッチング液を用いたエッチング方法と対比しながら、図5を参照して説明する。

図5 (A1)～(A3) は、本発明にかかるエッチング液を用いたエッチングの進行状況を示し、図5 (B1)～(B3) は、従来の塩化第二銅エッチング液を用いたエッチングの進行状況を示す。

各図においては、銅箔12の上に、形成しようとする回路パターンとほぼ同一のパターン形状のエッチングレジスト14を設け、そのエッチングレジスト14の隙間に露出する銅層をエッチングして、所定の回路パターン16を形成する各工程における基板断面の概略が示されている。

図5 (A1)、図5 (B1) は、エッチング開始直後の基板断面を示し、図5 (A

2)、図5(B2)は、エッチング中期の基板断面を示し、図5(A3)、図5(B3)は、エッチング完了時の基板断面を示している。

図5(B1)～(B3)に示されるように、従来の塩化第二銅エッチング溶液を使用してエッチングした場合には、エッチングの進行に伴って、垂直方向へのエ
5 ッチングだけでなく、サイドエッチングも同時に進行する。一方、図5(A1)～(A3)に示されるように、本発明によるエッチング液を用いたエッチングでは、主として垂直方向(深さ方向)へのエッチングのみが進行し、サイドエッチングが効果的に抑制されることが特徴である。

なお、本発明のエッチング液を用いたエッチングと、従来の塩化第二銅エッチ
10 ング液を用いたエッチングの効果を比較する際には、銅箔12上に同一幅のエッチングレジスト14を形成した後、エッチングを行なう。

これらの図から分かるように、同一形状の配線パターンを加工した際の出来上
がりにおいて、従来の配線パターン形成ではサイドエッチングが発生しているが、
本発明のエッチング方法によれば、サイドエッチングが効果的に抑制されるため、
15 配線ピッチを狭くしても狭い配線幅を確保することが可能である。

また、塩化第二銅水溶液にエッチング抑制成分であるトリアゾール系化合物を
添加してなる本発明にかかるエッチング液は、ソフトエッチングと言われる微量
な(数 μm レベルのエッチング)エッチング手法においても、有効に用いられる。

また、本発明にかかるエッチング液を用いたエッチング処理にて配線パターン
20 形成加工を行うと、配線パターンの側壁部には、配線パターンの表面から基板表
面に向う方向に延在する微細な溝、即ち、微細凹凸が不均一なピッチで形成され
ることが認められ、そのような微細凹凸の存在によって、配線パターンとそれを被
覆する樹脂絶縁層との密着性を向上させることができる。

すなわち、前記不均一な凹凸は、エッチング液を構成するトリアゾール系化合物
25 の濃度、界面活性剤の濃度、もしくはスプレー圧に依存した形状およびサイズを有
しており、このような凹凸を側壁部に形成した配線パターンを有するプリント配
線板は、その配線パターン形成面に対して、樹脂フィルムや、プリプレグ等の樹脂
絶縁層(接着材)と銅箔(回路パターン)を交互に積層することによって、導体層
と絶縁層との間の密着性に優れたプリント配線板が得られる。

前記不均一な凹凸は、回路パターンの表面から基板表面に向って不規則に延在する多数の凸部（より大きな凸部）と、それらの凸部と凸部との間にある凹部とからなる一次窪みと、それらの一次窪みを構成する凹凸間に存在するより小さな凹凸からなる二次窪みから構成される。

5 前記より大きな凸部間の距離、即ち、一次窪みのピッチは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であり、その凸部の頂部から凹部までの距離、即ち、一次窪みの深さは、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。さらに、前記より小さな凹凸部の凸部から凹部までの距離、即ち、二次窪みの深さは、一次窪みの深さの $1/10 \sim 1/2$ 程度であることが望ましい。

10 このような不均一な凹凸は、従来の黒化処理やCz処理等の粗化処理によって形成される均一な微細凹凸からなる粗化面（凸部間の距離が $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度であり、凸部から凹部までの深さも $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度）に比して異なるものであり、したがって、エッチングレジストを剥膜した後、回路パターンの全表面に、黒化処理やCz処理等の粗化処理を施しても、エッチング処理直後の不均一な凹凸の形状や寸法を大きく変化させるものではない。

15 本発明のエッチング液を用いて製造されたプリント配線板は、前記粗化処理により、回路パターンの側壁には、不均一な凹凸の形状やサイズをほぼ維持したまま、粗化処理によって形成された均一な凹凸が設けられると共に、回路パターンの表面（上面）には、粗化処理によって形成された均一な凹凸が設けられることとなるので、さらに回路パターンと絶縁層との間の密着性が向上する。

20 前記回路パターンと回路パターンとの間の隙間を埋め、かつ各回路パターンを被覆する樹脂絶縁層を形成するには、回路パターンの上面に樹脂フィルムや、プリプレグ等の樹脂絶縁層を積層して、それらの積層体に圧力を加えて貼り付けることが望ましい。

25 そのようなラミネート法によれば、回路パターンの上面に形成されている粗化面の凹部には、樹脂は入り込みやすいが、側壁に形成されている粗化面の凹部には入り込みにくい。本発明のように、エッチファクタが大きな回路パターンを有するプリント配線板においては、回路パターンの側壁に圧力が掛かりにくい、本発明にかかる回路パターンの側壁に形成された凹部は、粗化処理によって形成

された凹部よりも幅広な凹部であるため、そのような幅広な凹部に樹脂が入り込みやすい。

また、本発明により回路パターンの側壁に形成された不均一な凹凸は、従来の粗化処理によって形成された均一な凹凸からなる粗化面よりも、サイズがひと回り大きく、回路パターンの表面から基板表面に向って不規則に延在する一次窪みが、樹脂絶縁材料の受け口として機能するため、一次窪みを構成する凹凸間に存在する二次窪みにも樹脂が入り込むようになる。

したがって、本発明にかかる回路パターンの側壁に形成された凹凸の凹部には、樹脂絶縁材料が入り込みやすくなるため、層間樹脂絶縁層と回路パターンとの密着性がより一層向上する。

さらに、本発明は、同一レベルの導体層において、電源用の導体回路（ベタパターン）とグランド用の導体回路（グランドパターン）が混在するような多層プリント配線板にも適用できる。これによって、電源用の導体回路の特性インピーダンスが小さくなる。

本発明にかかるエッチング液を用いて、不均一な凹凸を側壁に形成してなる回路パターンは、側壁部分での表面積が大きくなる。側壁部分での表面積が大きくなると、電源用の導体回路とグランド用の導体回路が隣り合った場合、表面積が大きいため、両者間に充填されている樹脂絶縁体のコンデンサ容量が大きくなる。したがって、電源用の導体回路の特性インピーダンスが小さくなり、その結果、基板に搭載したＩＣチップに瞬時に電源を供給することができるため、ＩＣチップの誤動作の発生を抑制することができる。

このような電源用の回路パターン（プレーン層も含む）を有する多層プリント配線板においては、その厚みが $60 \sim 125 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

その理由は、電源用の回路パターンの厚みが $60 \mu\text{m}$ 未満では、パターン自体の電気抵抗値が大きくなりすぎるからであり、一方、厚みが $125 \mu\text{m}$ を越すと、多層プリント配線板自体が厚くなるので、配線長が長くなって、電源供給に時間がかかり過ぎるからである。

また、本発明にかかるプリント配線板においては、電源用の回路パターンを多層コアの内層に設けても良い。ここで「多層コア」とは、表面、裏面、およびそ

の内層に回路パターンを有する3層以上のコア基板であって、表面、内層および裏面を貫通するスルーホールにより表裏面が導通しているような構造をいう。

このような多層コアの場合、実装されるICチップのグランドと電氣的に接続されているスルーホールと内層の電源用の回路パターン間のコンデンサ容量が大きくなるので、電源用の回路パターンの特性インピーダンスが小さくなり、その結果、基板に搭載したICチップに瞬時に電源を供給することができるため、ICチップの誤動作の発生を抑制することができる。

以下、本発明について、各実施例を参照して詳細に説明する。

(実施例1)

10 (1) エッチング液の調製

塩化第二銅溶液（塩化銅第2銅濃度：2～2.2mol/L、塩酸：2～3mol/L）中に、BTA系化合物としてのBTA（ベンゾトリアゾール）が800ppm添加されると共に、両性界面活性剤としてのアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインおよび非イオン性界面活性剤としてのポリオキシエチレンアルキルエーテルが併せて5000ppm添加されてなるエッチング液を調製した。

このエッチング液の調製に当っては、まず、BTA系化合物としてのBTA（ベンゾトリアゾール）を両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合水溶液中に添加した後、BTAが界面活性剤を含む水溶液に完全に溶解するまで攪拌することによって添加剤を調製し、この添加剤を塩化第二銅溶液に添加することによってエッチング液を調製した。

(2) エッチングレジストの形成

厚みが100μmのガラスエポキシ基板の片面に、銅配線パターンを形成するために厚みが70μmの銅箔を貼付し、その銅箔の表面にエッチングレジストを塗布し、所定の回路パターンが予め形成されたフォトマスクを当てて露光させた後、非露光部分のエッチングレジストを溶解除去し、前記所定の回路パターンと同等のパターン形状のエッチングレジスト層を有する基板を準備した。

前記基板の銅箔表面に形成したエッチングレジストパターンは、その線幅Lと線間隔Sは、それぞれ100μm、100μmである（L/S=100μm/100μm）。

0 μ m) 線状パターンである。

(3) エッチング処理およびエッチングレジスト除去

5 スプレー噴霧圧力を調整できる複数のスプレーノズルを具える水平搬送エッチング装置に、前記(2)で形成した基板の銅箔貼付面を下方に向けた状態で搬入し、エッチング装置の下部に設けたノズルだけを用いて、前記(1)で調製したエッチング液により、例えば、以下の条件にてエッチングを行なって、エッチングレジストパターンとほぼ同じ回路パターンを有する内層の導体回路を形成した。その後、エッチング加工を施した基板を、流水によって洗浄した後、2%程度のNaOH水溶液中に浸漬してエッチングレジストを除去した。続いて、内層導体回路に黒化処理を施した。

(エッチング条件)

ノズルと基板の間隔 : 100mm
スプレー噴霧圧力 : 0.2MPa~0.25MPa
15 エッチング温度 : 25℃
エッチング時間 : 420~480秒

(4) プリプレグおよび銅箔の積層

20 次に、前記(3)のエッチング処理により形成した内層導体回路を有する基板上に、ガラスエポキシ系材料で厚み45 μ mのプリプレグ3枚と、厚みが70 μ mの銅箔とを圧力: 4.5MPa、温度: 180℃の条件で加熱プレスして積層した。

(5) エッチングレジストの形成

25 次に、前記(4)にて積層した銅箔の表面に、エッチングレジストを塗布し、予め所定の回路パターンが形成されたフォトマスクを当てて露光させた後、非露光部分のエッチングレジストを溶解除去し、前記(2)で形成した回路パターンと同等のパターン形状のエッチングレジスト層を形成した。

(6) エッチング処理およびエッチングレジスト除去

さらに、前記(3)の工程と同じ条件にて、エッチングを行なった。エッチング加工を施した基板を流水によって洗浄し、その後2%程度のNaOH水溶液中に浸漬してエッチングレジストを除去して、エッチングレジストパターンとほぼ同じ回路パターンからなる外層の導体回路を有するプリント配線板を製造した。

5

(実施例2)

塩化第二銅溶液中に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5MPa~0.6MPaとした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

- 10 なお、エッチング液を調製するに当って、例えばpH13のKOH水溶液にBTAを所定量添加し、このBTAがKOH中に完全に溶解するまで攪拌したものを添加剤とする。そして、この添加剤を塩化第二銅溶液に添加することによってエッチング液を調製した。

15 (実施例3)

塩化第二銅溶液中のBTA系化合物としてのBTAの濃度を1005ppmにした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例4)

- 20 塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5MPa~0.6MPaとした以外は、実施例3と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例5)

- 25 塩化第二銅溶液中のBTA系化合物としてのBTAの濃度を1200ppmにした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例6)

塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチ

ング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5Mpa～0.6MPaとした以外は、実施例5と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例7)

- 5 塩化第二銅溶液中のBTA系化合物としてのBTAの濃度を1800ppmにした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例8)

- 10 塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5Mpa～0.6MPaとした以外は、実施例7と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例9)

- 15 塩化第二銅溶液中のBTA系化合物としてのBTAの濃度を2500ppmにした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例10)

- 20 塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5Mpa～0.6MPaとした以外は、実施例9と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例11)

- 25 塩化第二銅溶液中のBTA系化合物としてのBTAの濃度を3000ppmにした以外は、実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例12)

- 塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を0.5Mpa～0.6MPaとした以外は、実施例11と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 1 3)

塩化第二銅溶液中の B T A 系化合物としての B T A の濃度を 3500ppm にした以外は、実施例 1 と同様にしてプリント配線板を製造した。

5

(実施例 1 4)

塩化第二銅溶液に、界面活性剤を添加しないでエッチング液を調製し、エッチング条件におけるスプレー噴霧圧力を 0.5 M p a ~ 0.6 M P a とした以外は、実施例 1 3 と同様にしてプリント配線板を製造した。

10

(実施例 1 5)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度（両性界面活性剤としてのアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインおよび非イオン性界面活性剤としてのポリオキシエチレンアルキルエーテルを併せた濃度）を 1500ppm にした以外は、実施例 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

15

(実施例 1 6)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 2000ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

20

(実施例 1 7)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 4000ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

25

(実施例 1 8)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 7000ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 1 9)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 9700ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 0)

- 5 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 11000ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 1)

- 10 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 12000ppm にした以外は、実施例 1 5 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 2)

- 15 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度（両性界面活性剤としてのアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインおよび非イオン性界面活性剤としてのポリオキシエチレンアルキルエーテルを併せた濃度）を 1500ppm にした以外は、実施例 9 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 3)

- 20 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 2000ppm にした以外は、実施例 2 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 4)

- 25 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 4000ppm にした以外は、実施例 2 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 2 5)

- 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 7000ppm にした以外は、実施例 2 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 26)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 9700ppm にした以外は、実施例 22 と同様にしてプリント配線板を製造した。

5 (実施例 27)

塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 11000ppm にした以外は、実施例 22 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 28)

10 塩化第二銅溶液中の界面活性剤の濃度を 12000ppm にした以外は、実施例 22 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 29)

15 スプレー噴霧圧力を 0.2 ~ 0.25 Mpa にした以外は、実施例 6 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 30)

20 スプレー噴霧圧力を 0.2 ~ 0.25 Mpa にした以外は、実施例 8 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 31)

スプレー噴霧圧力を 0.2 ~ 0.25 Mpa にした以外は、実施例 10 と同様にしてプリント配線板を製造した。

25 (実施例 32)

スプレー噴霧圧力を 0.2 ~ 0.25 Mpa にした以外は、実施例 12 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例 33)

スプレー噴霧圧力を0.1～0.2Mpaにした以外は、実施例3と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例34)

- 5 スプレー噴霧圧力を0.1～0.2Mpaにした以外は、実施例5と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例35)

- 10 スプレー噴霧圧力を0.1～0.2Mpaにした以外は、実施例7と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例36)

スプレー噴霧圧力を0.1～0.2Mpaにした以外は、実施例9と同様にしてプリント配線板を製造した。

15

(実施例37)

スプレー噴霧圧力を0.1～0.2Mpaにした以外は、実施例11と同様にしてプリント配線板を製造した。

20 (実施例38)

スプレー噴霧圧力を0.5～0.6Mpaにした以外は、実施例3と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例39)

- 25 スプレー噴霧圧力を0.5～0.6Mpaにした以外は、実施例5と同様にしてプリント配線板を製造した。

(実施例40)

スプレー噴霧圧力を0.5～0.6Mpaにした以外は、実施例7と同様にして

プリント配線板を製造した。

(実施例 4 1)

スプレー噴霧圧力を 0.5 ~ 0.6 Mpa にした以外は、実施例 9 と同様にして

5 プリント配線板を製造した。

(実施例 4 2)

スプレー噴霧圧力を 0.5 ~ 0.6 Mpa にした以外は、実施例 11 と同様にして
プリント配線板を製造した。

10

(実施例 4 3 ~ 8 4)

BTA 系化合物として、BTA の代わりに BTA と TTA の混合物を用いた以外は、実施例 1 ~ 42 のそれぞれと同様にしてプリント配線板を製造した。

15 (実施例 8 5 ~ 1 2 6)

BTA 系化合物として、BTA の代わりに BTA-COOH を用いた以外は、
実施例 1 ~ 42 のそれぞれと同様にしてプリント配線板を製造した。

(比較例 1)

20 塩化第二銅溶液に、BTA 系化合物および界面活性剤を添加しないものをエッチング液として用い、液温度を 30℃ にした以外は、実施例 1 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(比較例 2)

25 塩化第二銅溶液に、BTA 系化合物および界面活性剤を添加しないものをエッチング液として用い、液温度を 40℃ にした以外は、実施例 1 と同様にしてプリント配線板を製造した。

(比較例 3)

塩化第二銅溶液に、特開平 06-057453 に記載の添加剤を添加し、実施例 1 と同様にしてプリント配線板を製造した。その添加量は、発明番号 1 と同様に、2-アミノペンゾチアゾール：0.1 mass%、ジエチレングリコール：1.0 mass%、ジエチレントリアミン 1.0 mass%とした。

5

前記実施例 1～126 および比較例 1～3 によって製造されたプリント配線板について、以下の (1)～(3) の評価試験を行なった。それらの試験結果を表 1 および 2 に示す。

10 なお、実施例 43～84 及び実施例 85～126 の試験結果は、表 1 および 2 に示す実施例 1～42 の結果と同様であったため、省略する。

さらに、前記実施例 1 および比較例 1 について、エッチング液を用いて形成された配線パターンの側壁の表面粗さを超深度形状測定顕微鏡（キーエンス社製：VK-8500）を用いて、倍率 500 倍で測定し、その結果を、図 9 (A) および図 10 (A) に示した。

15 また、エッチング処理後に、GZ 処理（粗化処理）を施した配線パターンの側壁の表面粗さを図 9 (B) および図 10 (B) に示し、またエッチング処理後に、黒化処理（粗化処理）を施した配線パターンの側壁の表面粗さを図 9 (C) および図 10 (C) に示した。

(表 1)

	トリアゾール 系化合物濃度 (ppm)	界面 活性剤濃度 (ppm)	スプレー 噴霧圧力 (Mpa)	試験結果			
				エッチング ファクタ(F)	サイドエッチン グ抑制率 (E)(%)	絶縁 抵抗性	耐ヒート サイクル性
実施例 1	800	5000	0.2~0.25	2.8	△	○	○
実施例 2	800	0	0.5~0.6	2.5	△	○	○
実施例 3	1005	5000	0.2~0.25	5.8	○	○	○
実施例 4	1005	0	0.5~0.6	5.4	○	○	○
実施例 5	1200	5000	0.2~0.25	8.8	◎	○	○
実施例 6	1200	0	0.5~0.6	10.0	◎	○	○
実施例 7	1800	5000	0.2~0.25	8.8	◎	○	○
実施例 8	1800	0	0.5~0.6	7.8	◎	○	○
実施例 9	2500	5000	0.2~0.25	8.8	◎	○	○
実施例 10	2500	0	0.5~0.6	8.2	◎	○	○
実施例 11	3000	5000	0.2~0.25	6.4	○	○	○
実施例 12	3000	0	0.5~0.6	5.8	○	○	○
実施例 13	3500	5000	0.2~0.25	2.5	△	○	○
実施例 14	3500	0	0.5~0.6	2.3	△	○	○
実施例 15	1200	1500	0.2~0.25	2.8	△	○	○
実施例 16	1200	2000	0.2~0.25	5.8	○	○	○
実施例 17	1200	4000	0.2~0.25	8.0	◎	○	○
実施例 18	1200	7000	0.2~0.25	7.8	◎	○	○
実施例 19	1200	9700	0.2~0.25	9.6	◎	○	○
実施例 20	1200	11000	0.2~0.25	6.1	○	○	○
実施例 21	1200	12000	0.2~0.25	2.7	△	○	○
実施例 22	2500	1500	0.2~0.25	2.5	△	○	○
実施例 23	2500	2000	0.2~0.25	6.0	○	○	○

(表 2)

	トリアゾール 系 化 合 物 濃 度 (ppm)	界面 活性剤 濃度 (ppm)	スプレー 噴霧圧力 (Mpa)	試験結果			
				エッチング ファクタ(F)	サイドエッチン グ抑制率 (E)(%)	絶縁 抵抗性	耐ヒート サイクル性
実施例 24	2500	4000	0.2~0.25	7.8	◎	○	○
実施例 25	2500	7000	0.2~0.25	8.8	◎	○	○
実施例 26	2500	9700	0.2~0.25	8.3	◎	○	○
実施例 27	2500	11000	0.2~0.25	6.8	○	○	○
実施例 28	2500	12000	0.2~0.25	2.6	△	○	○
実施例 29	1200	0	0.2~0.25	6.1	○	○	○
実施例 30	1800	0	0.2~0.25	5.8	○	○	○
実施例 31	2500	0	0.2~0.25	6.0	○	○	○
実施例 32	3000	0	0.2~0.25	2.6	△	○	○
実施例 33	1005	5000	0.1~0.2	5.8	○	○	○
実施例 34	1200	5000	0.1~0.2	7.8	◎	○	○
実施例 35	1800	5000	0.1~0.2	8.8	◎	○	○
実施例 36	2500	5000	0.1~0.2	7.2	◎	○	○
実施例 37	3000	5000	0.1~0.2	5.4	○	○	○
実施例 38	1005	5000	0.5~0.6	5.2	○	○	○
実施例 39	1200	5000	0.5~0.6	9.2	◎	○	○
実施例 40	1800	5000	0.5~0.6	9.6	◎	○	○
実施例 41	2500	5000	0.5~0.6	8.1	◎	○	○
実施例 42	3000	5000	0.5~0.6	5.3	○	○	○
比較例 1	0	0	0.2~0.25	1	0%	×	×
比較例 2	0	0	0.2~0.25	1	基準	×	×
比較例 3	—	—	0.2~0.25	2	50%	×	×

(1) エッチファクタおよびサイドエッチング抑制率の測定

実施例 1 ~ 126、比較例 1 ~ 3 にしたがって製造されたプリント配線板の断面を、走査型電子顕微鏡（日本電子データム(株)製：JSM-6300）によって観察し、図 8 に示されるような、基板 10 に接する位置における回路パターン 12 の断面寸法 B と、エッチング処理後のエッチングレジスト 13 に接する位置における回路パターン 12 の断面寸法 T とを測定し、これらの測定値に基づいて、エッチファクタおよびサイドエッチング抑制率 E (%) を求めた。

各実施例のサイドエッチング抑制率の値を表 1 に、◎、○、△で示す。なお、E (%) が 85 % 以上、かつ 95 % 以下の場合は、◎で示し、80 % 以上、かつ 85 % 未満の場合は、○で示し、55 % 以上、かつ 65 % 以下の場合は、△で示した。

本発明にかかるエッチング液を用いた各実施例によって作製された回路パターンにおいては、断面寸法 B と断面寸法 T との差 (= B - T) は、サイドエッチング量 S にほぼ等しい。実施例 1 ~ 126 および比較例 3 において、図 8 の断面寸法 B、T に相当する断面寸法を B₁、T₁ とし、比較例 1 または 2 において、図 8 の断面寸法 B、T に相当する断面寸法を B₀、T₀ とし、回路パターンの厚みを H とするとき、次式 (1) によって求められる値をエッチファクタ (F) と定義し、次式 (2) によって求められる値をサイドエッチング抑制率 E (%) と定義する。

$$F = H / (B_1 - T_1) \text{ または } H / (B_0 - T_0) \cdots (1)$$

$$E (\%) = 100 \times [1 - (B_1 - T_1) / (B_0 - T_0)] \cdots (2)$$

塩化第二銅水溶液に添加剤を加えた本発明にかかるエッチング液のサイドエッチング抑制能力は、サイドエッチング抑制率 E (%) を指標として評価することができ、E の値が大きいほどサイドエッチング抑制能力が優れているものと判断される。

なお、各実施例 1 ~ 126 においては、回路パターンの厚み H が 70 μm であり、線幅（回路パターンの線幅）／線間距離（隣接する回路パターン間の距離）が、100 μm／100 μm 程度であった。比較例 1 ~ 3 の回路パターン厚み H も、70 μm である。

(2) 絶縁抵抗性

実施例 1 ～ 126 および比較例 1 ～ 3 にしたがって製造したプリント配線板について、隣接する回路パターン間に 3 V の電圧を印加した際に流れる電流値を測定し、それに基づいて絶縁抵抗を測定した。

- 5 なお、隣接する回路パターン間の絶縁抵抗性の評価は、絶縁抵抗が 10^{-7} A 以下である場合を良好 (○)、 10^{-7} A を越える場合を不良 (×) とした。その結果を表 1 に示す。

(3) 耐ヒートサイクル性

- 10 実施例 1 ～ 126 および比較例 1 ～ 3 にしたがって製造したプリント配線板について、以下のような条件でヒートサイクル試験を行った後、目視観察および $\times 10$ 倍の光学顕微鏡により、回路パターンと層間樹脂絶縁層との間に剥離があるか否かを観察した。

- 15 ヒートサイクル条件：125°C \times 8 時間 \rightarrow -55°C \times 30 分 \leftrightarrow 125°C \times 30 分を 10 サイクル \rightarrow 85°C \times 85% (湿度) \times 19 時間 \rightarrow 260°C リフロー \times 10 回

なお、回路パターンと層間樹脂絶縁層との間の密着性の評価は、剥離がない場合を良好 (○)、剥離がある場合を不良 (×) とした。その結果を表 1 に示す。

- 20 以上の (1) ～ (3) の試験結果によれば、比較例 1 ～ 3 では、各エッチファクタが、1 ～ 2 であり、実施例 1 ～ 126 のエッチングファクタは、2.3 ～ 10 である。また、比較例 2 のサイドエッチング量を基準値とした場合の本発明の各実施例 1 ～ 126 におけるサイドエッチング抑制率は、55 ～ 90% であり、比較例 3 のサイドエッチング抑制率は 50% である。

- 25 特に、トリアゾール系化合物の濃度が 1000 ～ 3000 ppm であれば、実用的なスプレー噴霧圧力 (0.1 ～ 0.6 MPa) において、エッチングファクタが 5.4 ～ 10 であって、サイドエッチング抑制率が 80 ～ 90% となるので、比較例 1 ～ 3 に比して、エッチングファクタ及びサイドエッチング抑制能が格段に優れていることが分かる。

また、本発明の各実施例 1 ～ 126 では、隣接する回路パターン間の絶縁抵抗性

も良好であり、しかも回路パターンとそれを被覆する樹脂絶縁層との間の剥離もないので、比較例 1～3 に比べて密着性（電氣的接続性）も優れていることが分かった。

さらに、図 9 (A)～(C) および図 10 (A)～(C) に示すように、本発明によるエッチング液を用いて形成した配線パターンの側壁に形成された微小凹凸は、従来の塩化第二銅エッチング液を用いて形成したものと比較すると、その表面粗度 (Rmax) が 4 倍以上も大きく、一次窪みのピッチは、5～20 μm 程度の範囲内であり、また一次窪みの深さは、5～15 μm 程度の範囲内であることが確認された。さらに、二次窪みの深さは、一次窪みの深さの 1/10～1/2 程度であることも確認された。

さらに、回路パターンの全表面に、黒化处理や Cz 処理等の粗化处理を施しても、エッチング処理直後の不均一な凹凸の形状や寸法を大きく変化させるものではないことも確認された。

15 (実施例 127)

この実施例は、多層コア基板中の同一レベルの導体層、例えばコア基板上に設けた内層の導体回路において、電源用の導体回路（ベタパターン）とグランド用の導体回路（グランドパターン）とが混在して配置されているようなプリント配線板に適用したものである（図 11 参照）。

20 このような多層コア基板を製造するには、まず、コア基板 30 に貼付された銅箔 32 を、本発明にかかるエッチング液を用いたエッチング処理によって、電源層を例にとると、電源用導体回路 32P（ベタパターン）とグランド用導体回路 32ED（グランドパターン）とを同一レベルにある内層の導体層に形成する。

次いで、常法によりこれらの導体回路 32P、32ED、32PD、32E を被覆して層間樹脂絶縁層 34 を設けると共に、スルーホール 36P を例にとると、層間樹脂絶縁層 34、内層の導体回路 32P、32ED およびコア基板 30 を貫通する貫通孔をドリル加工により形成した後、無電解銅めっきおよび電解銅めっき処理により貫通孔の内壁および層間樹脂絶縁層 34 の表面に導体層を形成する。さらに、導体層上にエッチングレジスト層を形成した後、エッチングレジスト非

形成部の導体を、本発明によるエッチング液およびエッチング方法にて除去した後、エッチングレジスト層を剥離させることによって、外層の導体回路38P、38Eを形成すると共に、内層の導体回路32P、32Eと外層の導体回路38P、38Eとを電氣的に接続するスルーホール36Pおよび36Eを形成する。

- 5 このようにして形成した多層コア基板上には、例えば、特開平11-266078に開示されているようなビルドアップ配線層が、積層され、それらが一体化されて多層プリント配線板が製造される。そして、このような多層プリント配線板の最外層の導体回路には、常法によって、開口を有するソルダーレジスト層が形成され、その開口から露出する導体回路の表面に半田バンプ等の半田体が形成され、
- 10 その半田体を介してICチップのような電子部品が実装されるように構成される。

本発明によるエッチング液およびエッチング方法は、前記多層プリント配線板を製造する工程のうち、特に、前記電源用導体回路32Pおよびグランド用導体回路32Eをコア基板30上に形成する工程で、効果的に用いることができる。

- 15 そのような導体回路形成には、まず、厚みが70 μ mの銅箔32上にレジストフィルムを貼付し、露光、現像処理することによって、図12(A)に示すようなエッチングレジスト層40を形成する。

- 20 このエッチングレジスト層40では、ICのグランドに電氣的に接続されているスルーホール36Eに接続されているグランド用導体回路32EDと電源用導体回路32Pとの間での短絡を阻止するために設けた間隙Gに対応した位置に、幅25 μ mのレジスト非形成部を設けた。なお、図12において、スルーホール36Eが形成されるべき位置（破線で示す）は、符号360Eで示した。

その後、実施例5にて用いたエッチング液およびエッチング条件にて、エッチング処理を行って、コア基板30上に電源用導体回路32P（32PD）とグランド用導体回路32ED（32E）とを形成した（図12（B）参照）。

- 25 本発明にかかるエッチング液を用いて形成した電源用導体回路32Pとグランド用導体回路32EDとの間の離間距離X（電源用導体回路の上端とグランド用導体回路の上端との間の距離）およびY（電源用導体回路の下端とグランド用導体回路の下端との間の距離）を、10～100倍の目盛り付き顕微鏡を用いて測定した。その結果、 $X=32\mu\text{m}$ 、 $Y=25\mu\text{m}$ （エッチングファクタ $F=10$ 、

サイドエッチング抑制率 $E=90\%$)であった。

なお、本発明にかかるエッチング液およびエッチング方法を、多層コア基板の外層の導体回路形成に適用してもよいし、多層化されたコア基板でない両面銅張基板からなるコア基板に適用することもできる。

5

(比較例 4)

比較例 2 におけるエッチング液およびエッチング条件を用いた以外は、実施例 127 と同様にして多層プリント配線板を製造した。その結果、 $X=95\mu\text{m}$ 、 $Y=25\mu\text{m}$ (エッチングファクタ $F=1.0$ 、サイドエッチング抑制率 E : 基準値) であった。

10

前記実施例 127 および比較例 4 にしたがって製造された多層プリント配線板について、駆動周波数 3.2GHz 、バスクロック (FSB) 1066MHz の IC チップを実装し、同時スイッチングを行って、誤作動の有無を確認するための試験を実施した。

15

前記試験の結果、実施例 127 では誤作動の発生が認められなかったが、比較例 4 では誤作動の発生が認められた。実施例 127 ではエッチングファクタ F が大きいこと、従来エッチング液を用いた場合よりも、導体層の体積が大きくなり、したがって導体層の電気抵抗が小さくなるので、IC の電圧降下が起こりにくくなったものと思われる。また、エッチングファクタ F が大きいことにより、電源用導体回路の側面とグランド用導体回路の側面とが近接して対向配置され、それによって電源用回路の特性インピーダンスが小さくなったものと考えられる。さらに、本発明によるエッチング液を用いて形成された導体回路の側面に形成された凹凸のピッチおよび深さが、従来エッチング液を用いた場合よりも大きくなるため、回路側面の表面積が大きくなり、その結果、電源とグランドとの間のコンデンサ容量が大きくなって、電源用回路の特性インピーダンスがいっそう小さくなり、それによって誤動作の発生が阻止されたと推察される。

20

25

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のエッチング液によれば、極めて優れたサイドエッチング抑制効果を有しているので、このようなエッチング液を用いれば、基板上に極めて高密度な配線パターンが形成されたプリント配線板を提供することができる。

5

請求の範囲

1. 塩化第二銅を主成分とする溶液中に、トリアゾール系化合物を添加してなることを特徴とするエッチング液。
2. 前記トリアゾール系化合物は、ベンゾトリアゾール (BTA)、BTA-COOH、トリルトリアゾール (TTA) から選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求の範囲1に記載のエッチング液。
3. 前記トリアゾール系化合物の濃度は、1000ppm を超え、かつ 3000ppm 以下であることを特徴とする請求の範囲1に記載のエッチング液。
4. 前記トリアゾール系化合物の濃度は、1200～2500ppm であることを特徴とする請求の範囲1に記載のエッチング液。
5. 両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の少なくとも一方を含有したことを特徴とする請求の範囲1～4のいずれか1項に記載のエッチング液。
6. 前記両性界面活性剤は、カルボキシベタイン型アルキルベタイン (アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルアルポキシメチルベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン、アルキルジメチルアンモニニアセタート)、脂肪酸アミドプロピルベタイン (脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン、アルカノイルアミノプロピルジメチルアンモニニアセタート、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン) から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求の範囲5に記載のエッチング液。

7. 前記非イオン性界面活性剤は、アルコールエトキシレート [A E] (ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルポリオキシエチレンエーテル)、ポリオキシエチレン (ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン)、ポリオキシプロピレングリコール (ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンブロックポリマー)、脂肪酸ポリエチレングリコール (アシルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸ポリオキシエチレングリコールエステル、PEG脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルカノエート [アルカノアート]、アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン)、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン (アシルポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビタン「モノ～トリ」、アルカノエート [アルカノアート]、ポリオキシエチレンヘキサン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコールエーテル、POEソルビタン [モノ～トリ] 脂肪酸エステル [ポリソルベート] から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求の範囲5に記載のエッチング液。

8. 前記両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の濃度は、2000～11000ppmであることを特徴とする請求の範囲5に記載のエッチング液。

9. 前記両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の濃度は、4000～9700ppmであることを特徴とする請求の範囲5に記載のエッチング液。

10. 所定パターンのエッチングレジストで被覆された銅層をエッチング液を用いてエッチングする方法において、

塩化第二銅溶液中にトリアゾール系化合物を添加してなるエッチング液またはエッチング液滴を、前記エッチングレジスト間に露出する銅層部分に供給して、前記エッチングレジストに被覆されていない銅層部分をエッチングすると同時に、前記エッチングレジストの端縁部の下方に位置する銅層の一部にエッチング抑制被膜を形成することを特徴とするエッチング方法。

11. 所定パターンのエッチングレジストで被覆された銅層をエッチング液を用いてエッチングする方法において、

塩化第二銅溶液中にトリアゾール系化合物を添加すると共に、両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の少なく一方を添加させてなるエッチング液またはエッチング液滴を、前記エッチングレジスト間に露出する銅層部分に供給して、前記エッチングレジストに被覆されない銅層部分をエッチングすると同時に、前記エッチングレジストの端縁部の下方に位置する銅層の一部にエッチング抑制被膜を形成することを特徴とするエッチング方法。

12. 前記トリアゾール系化合物は、ベンゾトリアゾール(BTA)、BTACOOH、トリルトリアゾール(TTA)から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求の範囲10に記載のエッチング方法。

13. 前記トリアゾール系化合物の濃度は、1000ppmを超え、かつ3000ppmであることを特徴とする請求の範囲10に記載のエッチング方法。

14. 前記トリアゾール系化合物の濃度は、1200～2500ppmであることを特徴とする請求の範囲10に記載のエッチング方法。

15. 前記両性界面活性剤は、カルボキシベタイン型アルキルベタイン(アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルアルポキシメチルベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン、アルキルジメチルアンモニオアセタート)、脂肪酸アミドプロピルベタイン(脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン、アルカノイルアミノプロピルジメチルアンモニオアセタート、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン)から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求の範囲11に記載のエッチング方法。

16. 前記非イオン性界面活性剤は、アルコールエトキシレート [AE] (ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルポリオキシエチレンエーテル)、ポリオキシエチレン (ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン)、ポリオキシプロピレングリコール (ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンブロックポリマー)、脂肪酸ポリエチレングリコール (アシルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸ポリオキシエチレングリコールエステル、PEG脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルカノエート [アルカノアート]、アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン)、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン (アシルポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビタン「モノ～トリ」、アルカノエート [アルカノアート]、ポリオキシエチレンヘキサン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコールエーテル、POEソルビタン [モノ～トリ] 脂肪酸エステル [ポリソルベート] から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求の範囲11に記載のエッチング方法。

17. 前記両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の濃度は、2000～11000ppmであることを特徴とする請求の範囲11に記載のエッチング方法。

18. 前記両性界面活性剤または非イオン性界面活性剤の濃度は、4000～9700ppmであることを特徴とする請求の範囲11に記載のエッチング方法。

19. 樹脂絶縁層上に、前記請求の範囲10～18のいずれか1項に記載のエッチング方法によって形成された回路パターンを有するプリント配線板であって、
前記回路パターンの側壁には、エッチング液に添加されるトリアゾール系化合物およびまたは界面活性剤の濃度もしくはエッチング液のスプレー圧に依存した形状およびサイズを有する不均一な微細凹凸が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

20. 前記不均一な微小な凹凸は、回路パターンの表面から基板表面に向って不規則に延在する多数の凸部と、それらの凸部と凸部との間に存在する凹部とからなる一次窪みと、それらの一次窪みを構成する凹凸間に存在するより小さな凹凸からなる二次窪みとからなることを特徴とする請求の範囲19に記載のプリント配線板。

21. 前記一次窪みのピッチは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であると共に、その一次窪みの深さは、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲20に記載のプリント配線板。

22. 前記二次窪みの深さは、一次窪みの深さの $1/10 \sim 1/2$ であることを特徴とする請求の範囲20に記載のプリント配線板。

Fig.1(A)

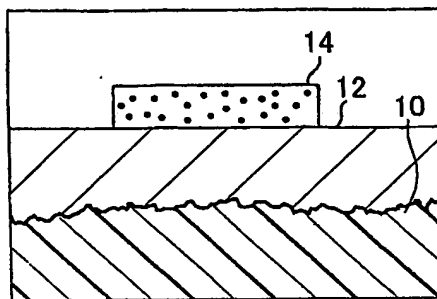


Fig.1(B)

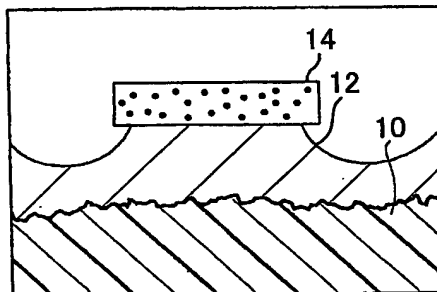


Fig.1(C)

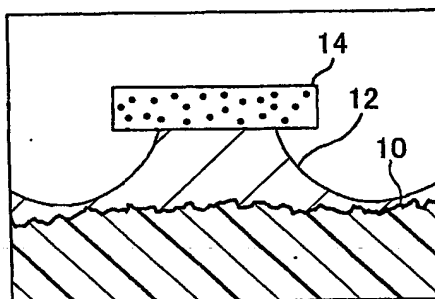


Fig.1(D)

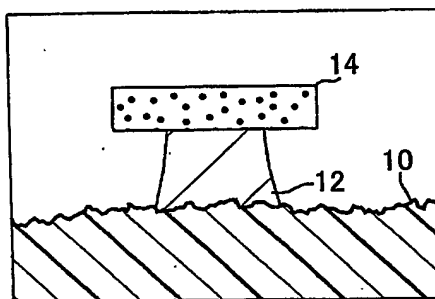


Fig.1(E)

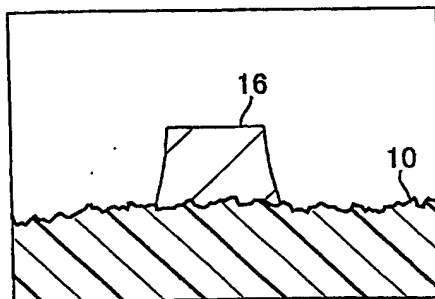


Fig.2(A)

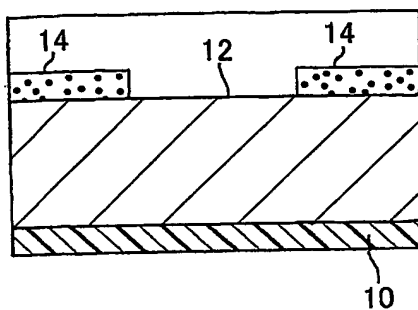


Fig.2(B)

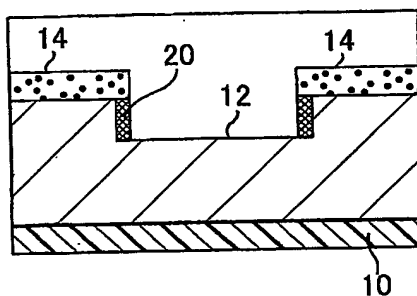


Fig.2(C)

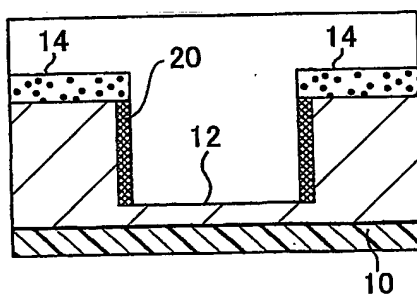


Fig.2(D)

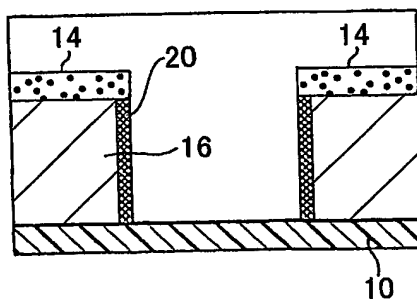


Fig.3(A)

従来のエッチングの反応プロセス

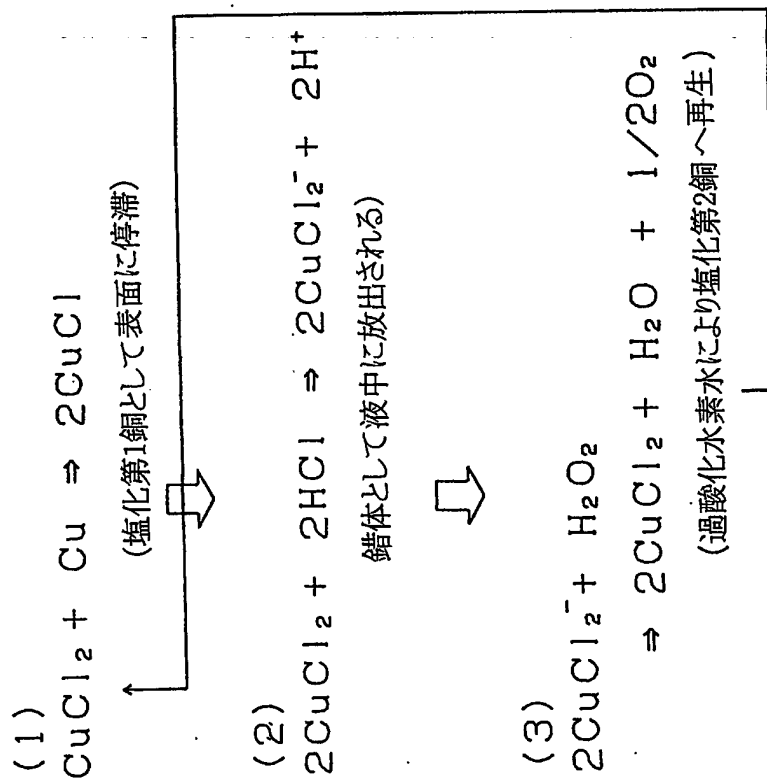


Fig.3(B)

実施形態のエッチングの反応プロセス

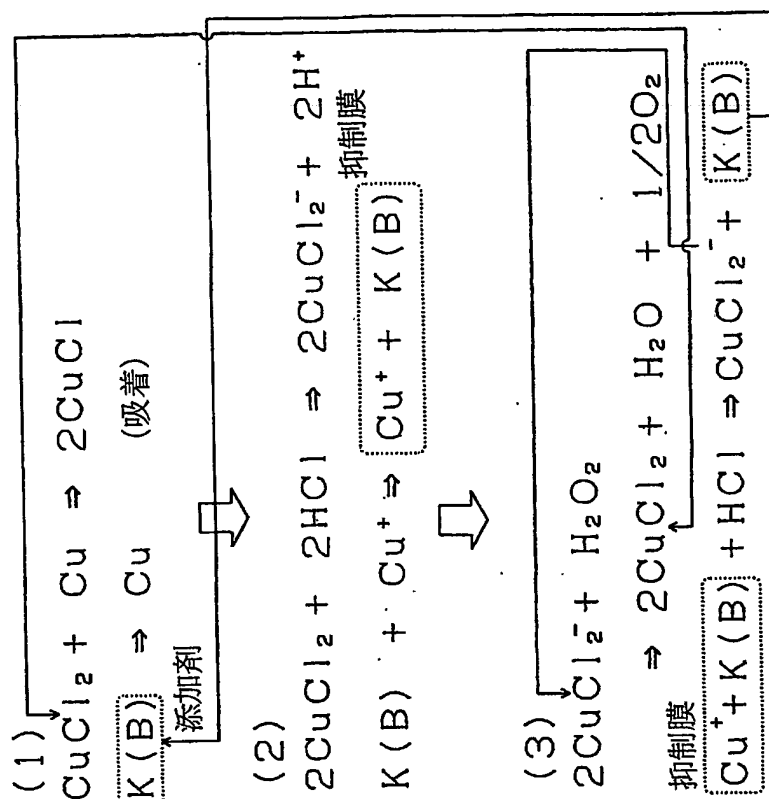


Fig.4(A)

構造

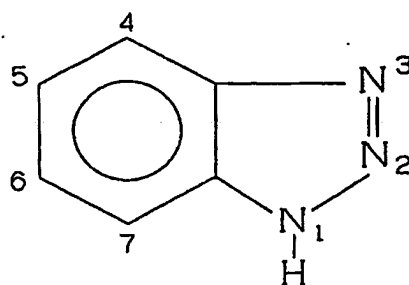


Fig.4(B)

BTA

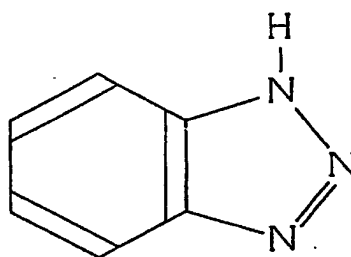


Fig.4(C)

TTA

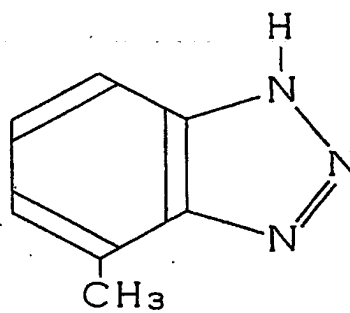


Fig.4(D)

BTA-COOH

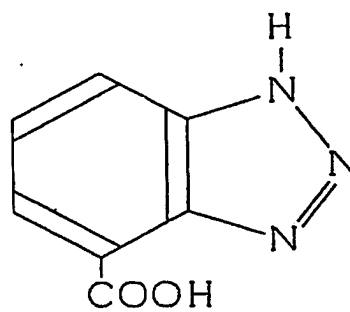


Fig. 5(A1)

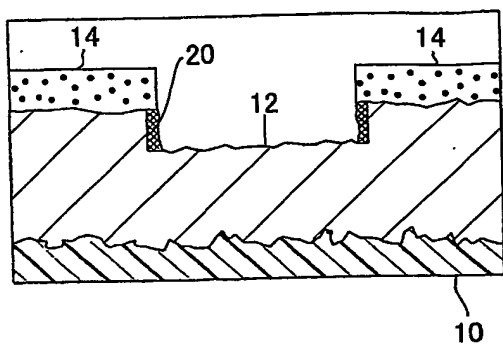


Fig. 5(B1)

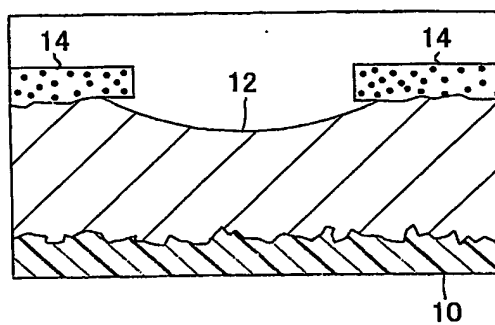


Fig. 5(A2)

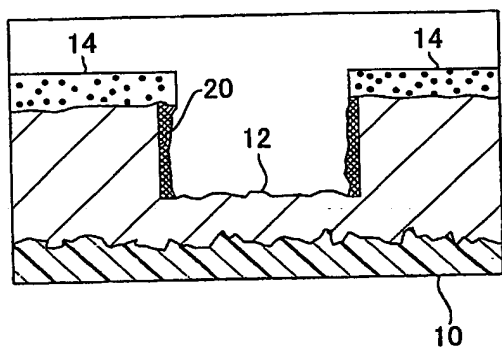


Fig. 5(B2)

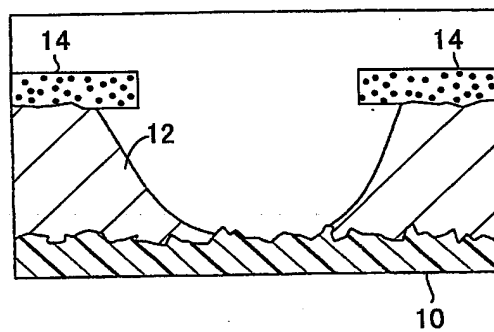


Fig. 5(A3)

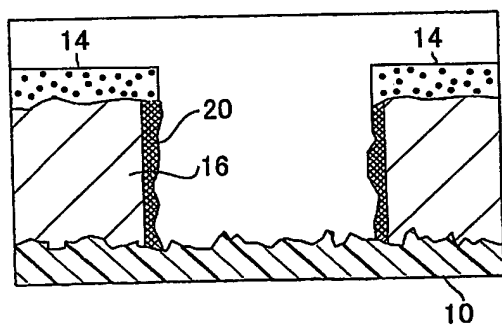


Fig. 5(B3)

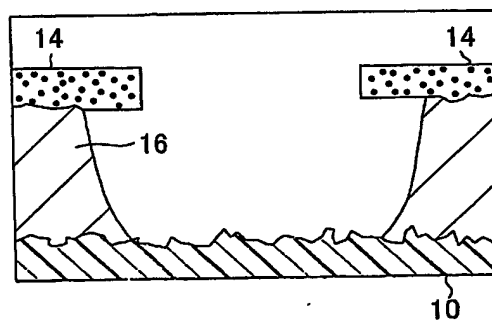


Fig. 6

従来の回路パターン外形

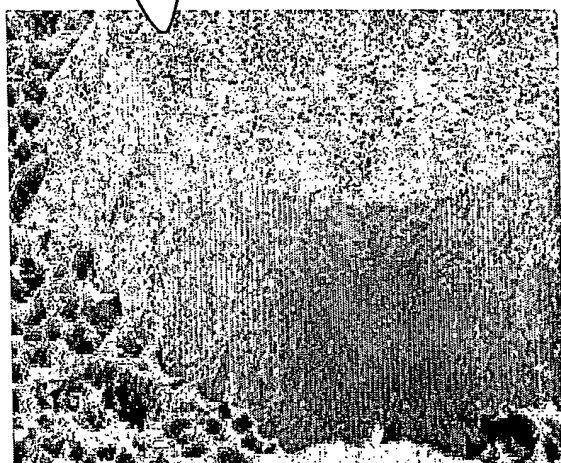
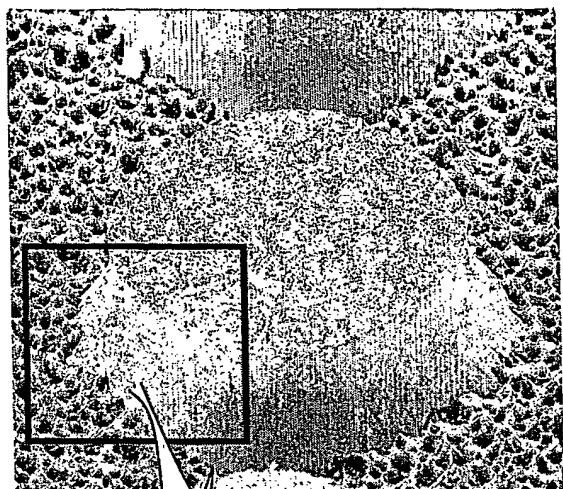


Fig. 7

本発明による回路パターン外形

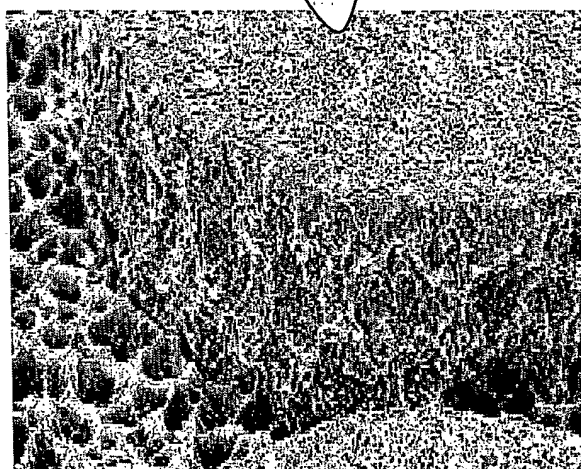
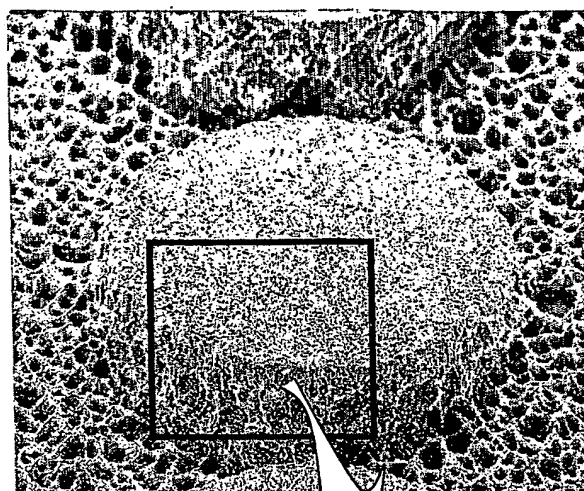


Fig. 8

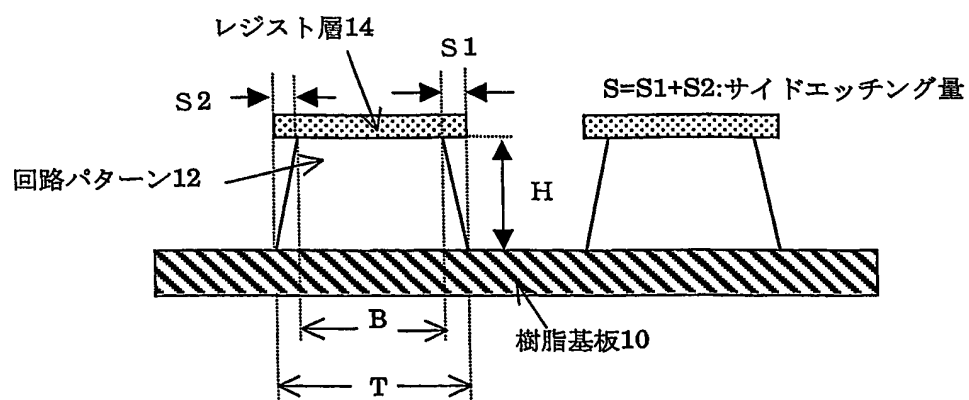


Fig. 9(A) (エッチング後)

Fig. 10(A) (エッチング後)

従来技術

本発明

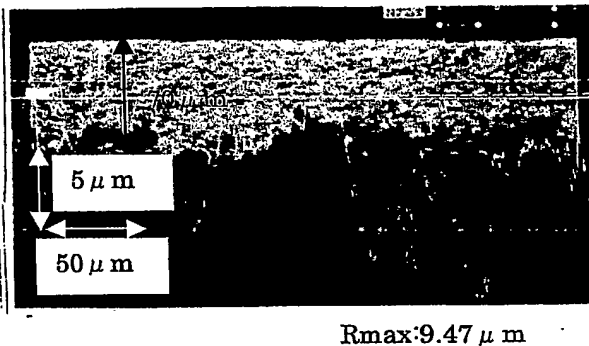
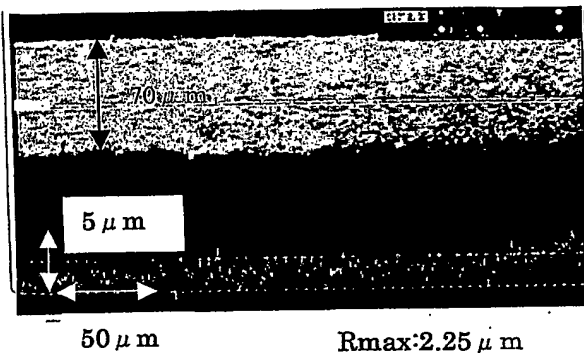


Fig. 9(B) (CZ粗化处理後)

Fig. 10(B) (CZ粗化处理後)

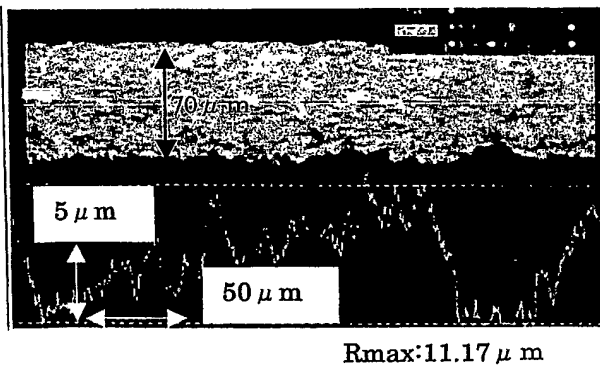
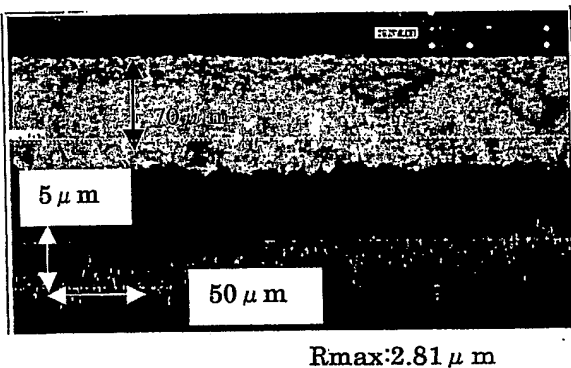


Fig. 9(C) (黒化处理後)

Fig. 10(C) (黒化处理後)

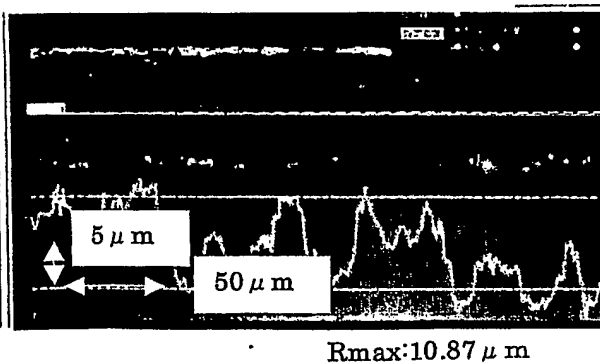
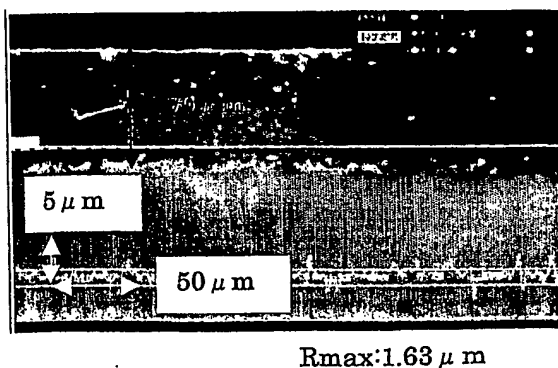


Fig. 11

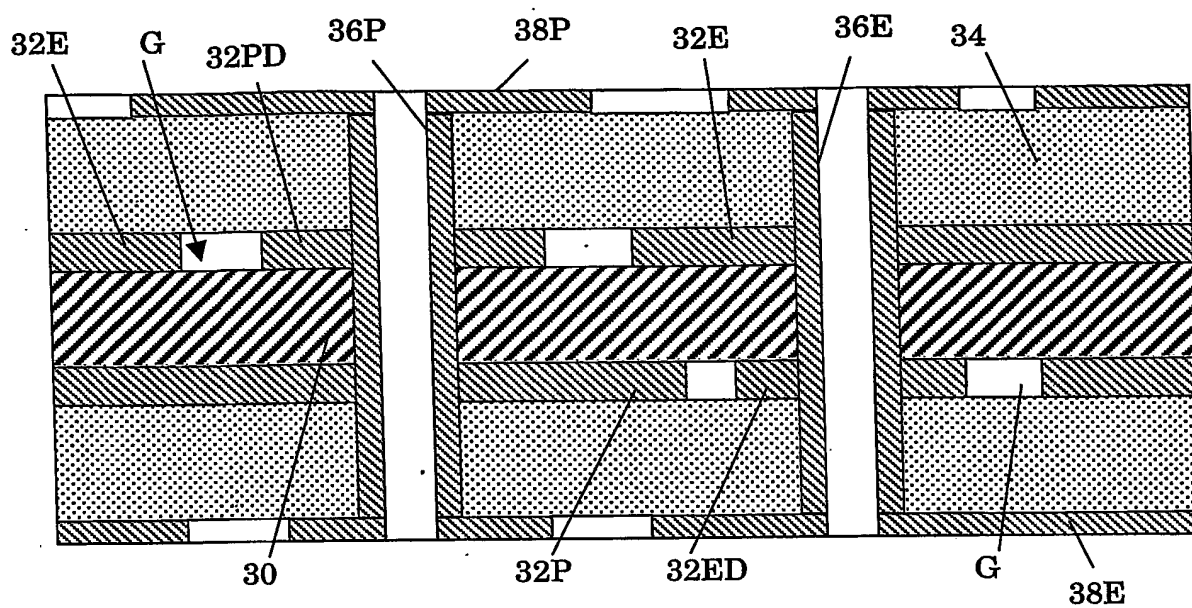


Fig. 12 (A)

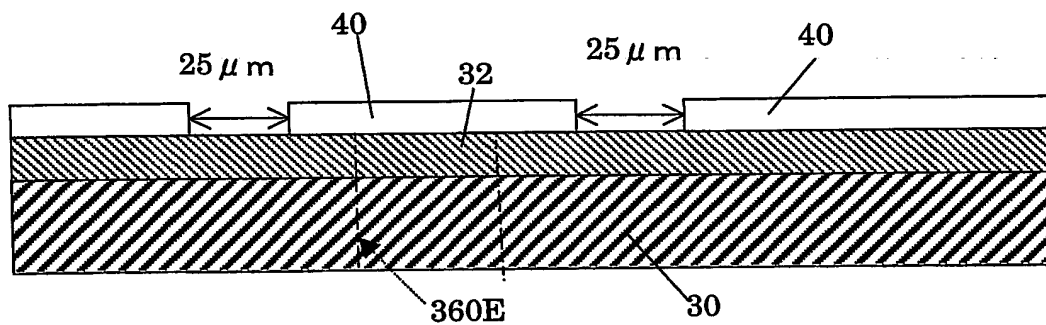
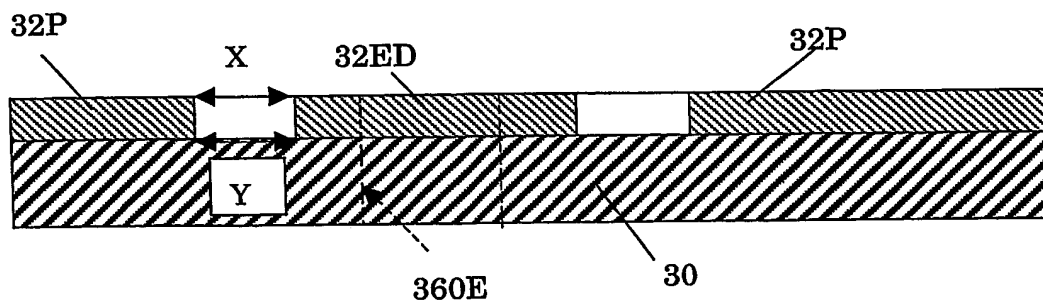


Fig. 12 (B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H05K3/06, C23F1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H05K3/06, C23F1/18Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-306784 A (Asahi Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. Nos. [0037] to [0039], [0042], [0043] to [0054] (Family: none)	1-5, 8-14, 17-22 7, 16 6, 15
Y	JP 07-066528 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 March, 1995 (10.03.95), Par. No. [0016] (Family: none)	7, 16
Y	JP 05-072724 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Par. No. [0024] & US 5292613 A	7, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2005 (06.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-140491 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Par. No. [0010] (Family: none)	7,16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H05K3/06, C23F1/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H05K3/06, C23F1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-306784 A (朝日化学工業株式会社) 2003. 10. 31, 【0037】 - 【0039】, 【0042】, 【0043】 - 【0054】 (パテントファミリーなし)	1-5, 8-14, 17-22
<u>Y</u>		<u>7, 16</u>
A		6, 15
Y	JP 07-066528 A (三菱製紙株式会社) 1995. 03. 10, 【0016】 (パテントファミリーなし)	7, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 2005

国際調査報告の発送日

28.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟

4E

3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 05-072724 A (富士写真フイルム株式会社) 1993. 03. 26, 【0024】 & US 5292613 A	7, 16
Y	JP 05-140491 A (東洋インキ製造株式会社) 1993. 06. 08, 【0010】 (パテントファミリーなし)	7, 16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.